

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-251180

(43)Date of publication of application : 22.09.1998

(51)Int.Cl.

C07C 39/16  
B01J 31/10  
C07C 37/20  
// C07B 61/00

(21)Application number : 09-072675

(71)Applicant : CHIYODA CORP

(22)Date of filing : 10.03.1997

(72)Inventor : YAMAMOTO SUSUMU

KUSANO AKIRA

UEDA KAZUAKI

ASAOKA SACHIO

OKADA YOSHIMI

## (54) PRODUCTION OF BISPHENOL A

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing bisphenol A by which the deterioration in activities of a catalyst is hardly caused even in the coexistence of an alcohol when reacting acetone with phenol in the presence of a strong acidic ion exchange resin catalyst partially modified with a sulfur-containing amine compound.

SOLUTION: Water in an amount of 0.05-0.5wt.% is present in a reactional raw material and 2,2-dimethylthiazolidine is used as a sulfur-containing amine compound in a method for reacting a reactional raw material composed of acetone and phenol in the presence of a strong acidic ion exchange resin catalyst partially modified with the sulfur-containing amine compound and producing bisphenol A.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 部分的に含イオウアミン化合物で変性された強酸性イオン交換樹脂触媒の存在下でアセトンとフェノールからなる反応原料を反応させてビスフェノールAを製造する方法において、該反応原料中に0.05～0.5wt%の水を存在させるとともに、該含イオウアミン化合物として2,2-ジメチルチアゾリジンをを用いることを特徴とするビスフェノールAの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はビスフェノールAの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】アセトンと過剰のフェノールとを反応させてビスフェノールAを製造するに際し、その触媒として、部分的に含イオウアミン化合物で変性された強酸性イオン交換樹脂を用いることは広く行われている。このような触媒を用いてアセトンとフェノールを反応させる場合、使用するアセトン中にアルコールが混入すると、このアルコールが、触媒プロモータとして作用する含イオウアミン化合物と反応し、そのプロモータとしての作用を低下させ、触媒活性を劣化させる。また、前記触媒は、ビスフェノールA生成反応で副生する重質成分によっても触媒被毒を受け、その触媒活性を徐々に劣化させる。このような触媒活性の劣化は、触媒の再生又は新触媒との交換を生じさせ、プロセスの経済性を著しく低下させる原因となる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、部分的に含イオウアミン化合物で変性された強酸性イオン交換樹脂触媒の存在下でアセトンとフェノールとを反応させるに際し、アルコールが共存しても、触媒の活性劣化を生じにくい方法を提供することをその課題とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、部分的に含イオウアミン化合物で変性された強酸性イオン交換樹脂触媒の存在下でアセトンとフェノールからなる反応原料を反応させてビスフェノールAを製造する方法において、該反応原料中に0.05～0.5wt%の水を存在させるとともに、該含イオウアミン化合物として2,2-ジメチルチアゾリジンをを用いることを特徴とするビスフェノールAの製造方法が提供される。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明で用いるビスフェノールA製造用触媒は、2,2-ジメチルチアゾリジンからなる触媒プロモータで部分的に変性された強酸性イオン交換樹脂（変性樹脂）からなるものである。この場合の強酸性イオン交換樹脂（未変性樹脂）としては、スルホン酸

型陽イオン交換樹脂を挙げることができる。このようなスルホン酸型陽イオン交換樹脂は、従来よく知られているもので、ゲル型やポーラス型のものを用いることができるが、好ましくはゲル型のものが用いられる。その架橋度は、2～16%、好ましくは2～6%の範囲に規定するのがよい。また、その平均粒径は、通常、0.2～2mm、好ましくは0.4～1.5mmである。このような未変性のスルホン酸型陽イオン交換樹脂は既に市販されており、例えば、ロームアンドハース社製アンバーライトやアンバーリスト、三菱化成社製ダイヤイオン等を好ましく用いることができる。

【0006】前記触媒プロモータとして用いられる2,2-ジメチルチアゾリジンは、塩酸等の酸性物質の付加塩や第4級アンモニウム塩であることができる。

【0007】強酸性イオン交換樹脂の変性は、その未変性樹脂を水中又は有機溶媒中で2,2-ジメチルチアゾリジンと反応させることによって行うことができる。有機溶媒としては、フェノールやアセトンを用いることができるが、好ましくは水中で行う。反応温度としては、常温又は加温が採用され、反応時間は、特に長時間を必要とせず数分で充分である。均一に反応させるため、反応混合物を攪拌するのが好ましい。この反応においては、未変性樹脂中に含まれる強酸性イオン交換基の一部、通常、3～25%、好ましくは5～15%が変性基に変換されるように行うのがよい。本発明者らの研究によれば、前記のような2,2-ジメチルチアゾリジンで変性された強酸性イオン交換樹脂は、これを水の存在下でアセトンとフェノールとの縮合反応用触媒として用いるときには、その触媒活性の劣化が効果的に防止され、前記反応は長時間にわたって円滑に進行することが知見された。この理由は、明確には解明されていないが、以下のように説明される。即ち、アセトン中に混入するアルコールは変性樹脂触媒に対して触媒毒として作用し、また、アセトンとフェノールとの反応に際し副生物として生成する重質成分も触媒毒として作用するが、これらの触媒毒作用はいずれも水の存在下において抑制されるものと考えられる。従って、適量の水を反応系に添加することにより、触媒の活性劣化を防止し、長時間にわたって円滑に反応を進行させることができる。

【0008】本発明の方法を実施するには、前記2,2-ジメチルチアゾリジンで部分的に変性された強酸性イオン交換樹脂触媒を充填した反応器に対し、アセトンとフェノールを連続的に供給してその触媒充填層を流通させるとともに、その間にアセトンとフェノールの反応を行い、得られたビスフェノールAを含む反応生成物を反応器から連続的に抜出す。反応温度はフェノールの融点以上の温度、通常、40～100℃、好ましくは55～85である。反応圧力は、1～1.5気圧、好ましくは常圧ないし微加圧である。反応時間は15～200分、好ましくは50～120分である。フェノールの使用量

は、アセトン1モルに対し、8～20モル、好ましくは10～16モルである。

【0009】本発明においては、反応系には0.05～0.5wt%、好ましくは0.1～0.5wt%の水を共存させる。反応系に共存させる水の量が前記範囲より多すぎると、触媒活性の低下を生じ、一方、少なすぎると、アルコールによる触媒被毒を有効に防止することができない。また、水の添加は、反応により副生する重質成分による触媒活性の低下も効果的に防止する。反応系に共存させる水の量は、アルコール1モル当り、1～2000モル、好ましくは10～1000モルの割合である。なお、アセトン中に存在するアルコールは、主にメタノールであるが、少量のイソプロピルアルコール等が存在する場合もある。

【0010】反応系に対する水の添加は、原料アセトン中や原料フェノール中にあらかじめ水を存在させることによって行うことができる他、反応器に対して水供給管を付設し、この水供給管を介して行うことができる。

【0011】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0012】実施例1

内径120mm、高さ：1.5mの円筒状容器からなり、その頂部と底部に多孔板（孔板：約0.1mm）を配設し、その多孔板間の空間部に触媒を充填したものを反応器として用いた。この場合の触媒としては、スルホン酸型陽イオン交換樹脂（平均粒径：0.5mm、商品名「アンバーライトIR-118-H」のスルホン酸基の10%を2,2-ジメチルチアゾリジンと反応させたものを用いた。この反応器の頂部から、メタノールを1wt%含むアセトン4.5wt%とフェノール95.5wt%からなる反応混合液を導入し、反応器底部から、

ビスフェノールAを含む反応生成物を抽出した。この場合、反応温度は70℃とし、触媒と混合液の接触時間は70分とした。この場合、反応混合液中に水を0.5wt%の濃度になるように添加した。前記のようにして長時間連続して反応を行った結果、反応初期において、89%のアセトン転化率が得られ、時間の経過によりそのアセトン転化率は徐々に低下したが、アセトン転化率が70%になるまでの時間は1900時間であった。

【0013】比較例1

10 実施例1で示したスルホン酸型陽イオン交換樹脂において、そのスルホン酸基の10%を2-メルカプトエチルアミンで変性したものを触媒として用いるとともに、反応原料中に水を添加しない以外は実施例1と同様にして実験を行った。この場合、アセトン転化率は、反応初期においては93%と高かったが、時間の経過により急激に低下し、1300時間の運転で70%まで低下した。

【0014】比較例2

実施例1において、水の添加を行わない以外は同様にして実験を行った。その結果、反応初期において、94%のアセトン転化率が得られたが、1500時間目には、アセトン転化率は70%に低下した。

【0015】比較例3

実施例1において、スルホン型陽イオン交換樹脂のスルホン酸基の10%を2-メルカプトエチルアミンで変性したものを触媒として用いた以外は同様にして実験を行った。その結果、反応初期において、88%のアセトン転化率が得られたが、1350時間目には、アセトン転化率は70%に低下した。

【0016】

30 【発明の効果】本発明によれば、触媒の活性劣化を防止して、ビスフェノールAを長時間にわたって高収率で製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 上田 一彰

神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番  
1号 千代田化工建設株式会社内

(72)発明者 浅岡 佐知夫

神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番  
1号 千代田化工建設株式会社内

(72)発明者 岡田 佳巳

神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番  
1号 千代田化工建設株式会社内